

Modified oxymethylene polymers

Patent number: DE1420283
Publication date: 1969-01-16
Inventor: THOMSON WALLING CHEVES; BROWN FRANK;
WILLIAM BARTZ KENNETH; WAYNE POLLY JUN
GEORGE
Applicant: CELANESE CORP
Classification:
- international: C08G1/14
- european: C08G2/00; C08G2/18; C08G18/56; C10L5/40
Application number: DE1959C018495 19590227
Priority number(s): US19580718148 19580228; US19580762939 19580924

Also published as:

US3147234 (A1)
GB903668 (A)
FR1221148 (A)
DE1199990 (B1)

Abstract not available for DE1420283

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

51

Int. Cl.:

C 08 g - 1

BUNDESREPUB DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 65 - 1/14

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 420 283

Aktenzeichen: P 14 20 283.6 (C 18495)

Anmeldetag: 27. Februar 1959

Offenlegungstag: 16. Januar 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

28. Februar 1958

24. September 1958

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

718148

762939

54

Bezeichnung:

Neue Mischpolymere und Verfahren zu ihrer Herstellung

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Celanese Corporation of America, New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Kreisler, Dr.-Ing. Andreas von; Schönwald, Dr.-Ing. Karl;
Meyer, Dr.-Ing. Theodor; Fues, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. J. F.;
Patentanwälte, 5000 Köln

72

Als Erfinder benannt:

Walling, Cheves Thomson; Brown, Frank; Summit, N. J.;
Bartz, Kenneth William; Polly jun., George Wayne;
Clarkwood, Tex. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 18. 1. 1968

ORIGINAL INSPECTED

© 1. 69 909 803 980

6:110

DI 1 420 283

Köln, den 16. Juli 1968

Fu/bz-ab

P 14 20 283.6

Celanese Corporation of America, 180 Madison Avenue,
New York 16, New York (V.St.A.).

Neue Mischpolymere und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft neue Mischpolymerisate mit hoher Wärmebeständigkeit, insbesondere solche, die strukturell mit Polyoxymethylen verwandt sind.

Polyoxymethylene mit wiederkehrenden Einheiten der Formel $-CH_2O-$ sind seit vielen Jahren bekannt. Sie können durch Polymerisation von wasserfreiem Formaldehyd oder von Trioxan, dem cyclischen Trimeren von Formaldehyd, hergestellt werden. Die Wärmebeständigkeit und das Molekulargewicht von Polyoxymethylenen sind verschieden je nach der Herstellungsmethode.

Polyoxymethylen mit hohem Molekulargewicht und hoher Beständigkeit eignet sich zur Herstellung von Spritzguß- und Strangpreßteilen. In einigen Fällen, in denen längere Einwirkung höherer Temperaturen beabsichtigt ist, ist es erwünscht, die Wärmebeständigkeit des Polyoxymethylens in stärkerem Maße zu erhöhen, als es durch Änderung der Reaktionsbedingungen allein möglich ist.

Gegenstand der Erfindung sind neue Mischpolymere, die strukturell mit Polyoxymethylen verwandt sind, aber eine höhere Beständigkeit gegen Abbau durch Wärme aufweisen sowie Verfahren zur Herstellung dieser neuen Mischpolymere.

909803/0980

Neue Unterlagen (Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 4. 9. 1967).

Die neuen Polymerisate gemäß der Erfindung bestehen hauptsächlich aus wiederkehrenden Oxymethyleneinheiten und enthalten ferner wiederkehrende Oxyalkyleneinheiten, die je zwei oder mehr benachbarte C-Atome aufweisen, wobei die Oxyalkyleneinheiten wenigstens 0,1 % der das Polymerisat bildenden Einheiten ausmachen. Werden die Polymerisate in einem offenen Behälter 120 Minuten einer Temperatur von $225 \pm 5^{\circ}$ ausgesetzt, beträgt ihr Gewichtsverlust nicht mehr als 40 Gew.-%. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu einem ähnlichen Homomeren^{poly}, das nur Oxymethylengruppen enthält, und bei dem der Gewichtsverlust unter den genannten Bedingungen mehr als 80 Gew.-% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate lassen sich sehr gut durch Mischpolymerisation von Trioxan mit einer geeigneten Menge eines cyclischen Äthers, der 2 oder mehr benachbarte C-Atome im Molekül enthält, herstellen.

Bevorzugt werden als cyclische Äther bei der Herstellung der gewünschten Mischpolymerisate Äthylenoxyd und 1,3-Dioxolan verwendet. Weitere geeignete cyclische Äther sind 1,3,5-Trioxepan, 1,3-Dioxan, 1,4-Dioxan, Trimethylenoxyd, Tetramethylenoxyd, Pentamethylenoxyd, 1,2-Propylenoxyd, 1,2-Butylenoxyd, 1,3-Butylenoxyd, 2,2-Di(chlormethyl)1,3-propylenoxyd, Neopentylformal, Pentaerythritdiformal, Tetrahydrofuran und Butadienmonoxyd. Die von diesen cyclischen Äthern stammenden Oxyalkyleneinheiten können natürlich Substituenten enthalten, z.B. niedere Alkylgruppen oder halogensubstituierte niedere Alkylgruppen, wie Methyl-, Äthyl- oder Chlormethylgruppen.

Die Durchführung der Mischpolymerisation erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators aus einem Borfluorid-Koordinationskomplex mit einer organischen Verbindung, in der Sauerstoff oder Schwefel das Donatoratom ist, z.B. einem Alkohol, einem Phenol, einer Säure, einem Äther, einem Säureanhydrid, einem Ester, einem Keton, einem Aldehyd, einem Dialkylsulfid oder einem Mercaptan. Bevorzugt als Katalysatoren werden Bor-

909803/0980

fluoridätherate, besonders die Koordinationskomplexe von Borfluorid mit Diäthyläther und Dibutyläther. Sehr wirksam sind auch die Borfluoridkomplexe mit Phenol und mit Essigsäure. Geeignet sind ferner Borfluoridkomplexe mit Äthanol, Methanol, Propanol, Butanol, Methylacetat, Äthylacetat, Phenylacetat, Benzoesäure, Essigsäureanhydrid, Aceton, Methyläthylketon, Dimethyläther, Methylphenyläther, Acetaldehyd, Chloral, Dimethylsulfid und Äthylmercaptan.

Der Koordinationskomplex muß in der Polymerisationszone in solchen Mengen vorliegen, daß sein Borfluoridgehalt etwa 0,001 bis etwa 1,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht des Trioxans in der Polymerisationszone. Vorzugsweise werden Mengen von etwa 0,003 bis etwa 0,1 Gew.-% verwendet.

In der deutschen Patentanmeldung C 17 688 IVb'39c der Anmelderin ist die Verwendung dieser Katalysatoren in der Polymerisation von Trioxan beschrieben und darauf hingewiesen, daß es zweckmäßig ist, ein den Katalysator neutralisierendes Mittel nach Vollendung der Polymerisationsreaktion oder sogar als Mittel zur Beendigung der Polymerisation zum gewünschten Zeitpunkt zu verwenden. Solche Mittel zur Neutralisation des Katalysators können in gleicher Weise im Verfahren gemäß der Erfindung verwendet werden.

Das Trioxan in der Reaktionszone ist vorzugsweise wasserfrei oder im wesentlichen wasserfrei. Geringe Feuchtigkeitsmengen, wie sie in technischem Trioxan vorhanden sein oder durch Berührung mit der atmosphärischen Luft eingeführt werden können, verhindern nicht die Polymerisation, müssen aber zur Erzielung bester Ausbeuten entfernt werden.

In der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der Polymerisate löst man Trioxan und den cyclischen Äther in einem gemeinsamen wasserfreien Lösungsmittel, z. B. Cyclohexan, und läßt sie in einer geschlossenen Reaktionszone in Gegenwart des Katalysators reagieren. Gute Ergebnisse werden erhalten, wenn die Temperatur in der Reaktionszone zwischen 0° und 100° liegt, jedoch wird vorzugsweise eine Temperatur zwischen etwa 50 und 90° angewendet. Die Reaktionszeit kann im allgemeinen 5 Minuten bis etwa 72 Stunden betragen, jedoch ist gewöhnlich eine Zeit von 1/2 bis 4 Stunden ausreichend.

909203/0980

Es kann im Druckbereich von Unterdruck bis etwa 100 Atm. oder mehr gearbeitet werden, jedoch wird Normaldruck bevorzugt.

Es wurde festgestellt, daß die verhältnismäßig geringen Mengen des in der Mischpolymerisationsreaktion verwendeten cyclischen Äthers mit zwei oder mehr benachbarten C-Atomen im allgemeinen vollständig aus dem Reaktionsgemisch verschwinden, d.h., daß der cyclische Äther vollständig in das Mischpolymerisat eingebaut wird. Der Einbau erfolgt dabei unter zufälliger Verteilung. Unter der Annahme, daß der gesamte cyclische Äther bei der Polymerisation aufgebraucht wird, kann daher aus dem Verhältnis von Trioxan zum cyclischen Äther im Reaktionsgemisch das Verhältnis von Oxymethyleinheiten zu höheren Oxyalkyleneinheiten im Polymerisat vorherbestimmt werden.

Zu berücksichtigen ist auch der chemische Aufbau des cyclischen Äthers. So enthält 1,3-Dioxolan sowohl eine Oxymethylen- als auch eine Oxyäthylengruppe, so daß durch den Einbau in das Mischpolymermolekül sowohl der Oxymethylen- als auch der Oxyäthylengehalt des Polymermoleküls erhöht wird.

Sehr gute Polymerisate können mit 0,1 bis 15 Mol.-% cyclischem Äther erhalten werden. Mit diesen Mengen werden bei Verwendung von Äthylenoxyd oder Dioxolan als cyclischem Äther Polymerisate gebildet, die im wesentlichen aus Oxymethylen- und Oxyäthylengruppen im Verhältnis von etwa 6 : 1 bis etwa 1000 : 1 bestehen. Diese Mischpolymerisate sind unter Normalbedingungen fest. Ihre Schmelzpunkte liegen beim Schmelzpunkt des entsprechenden Polyoxymethylen- Homopolymeren oder etwas darunter, wobei die wichtigsten Mischpolymerisate nicht unter 150° schmelzen.

Beispiel 1

25,0 g Trioxan wurden in ein mit Schliffglasverbindung versehenes Testrohr von 23 cm Länge gegeben. Nach Zugabe von

25,0 g Cyclohexan wurde das Rohr in ein festes Kohlendioxyd-Aceton-Bad von -60 bis -80° gestellt, bis der Inhalt sich verfestigte. Anschließend wurde $0,03 \text{ cm}^3$ Äthylenoxyd und dann $0,1 \text{ cm}^3$ Borfluoridätherat zugegeben. Das Rohr wurde verschlossen und an einem rotierenden Gestell befestigt, das sich in einem Wasserbad befand. Nach einem Aufenthalt von 4 Stunden im Bad bei einer Temperatur zwischen 66 und 68° wurde das Rohr geöffnet und das Polymerisat herausgenommen. Das Polymerisat wurde dann nacheinander mit heißem 5%igem Natriumcarbonat, heißem Wasser und abschließend mit Äther gewaschen. Es wurde über Nacht in einem Ofen mit Luftumwälzung bei 63° getrocknet.

Beispiel 2

Es wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 mit folgenden Einsatzmengen gearbeitet:

24,75 g Trioxan
25,0 g Cyclohexan
 $0,25 \text{ cm}^3$ Äthylenoxyd
0,10 " Borfluoridätherat

Die gebildete Polymerisatmenge betrug 5 g.

Beispiel 3

Die Mischpolymerisation wurde wie in Beispiel 1 mit folgenden veränderten Einsatzmengen durchgeführt:

23,75 g Trioxan
25,0 g Cyclohexan
 $1,25 \text{ cm}^3$ Äthylenoxyd
0,10 " Borfluoridätherat

Gewonnen wurden 4,5 g Polymerisat.

Beispiel 4

Die Mischpolymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde $0,03 \text{ cm}^3$ Dioxolan anstelle von $0,03 \text{ cm}^3$ Dioxan verwendet und die letzte Wäsche des Polymerisats mit Methylenchlorid anstelle von Äther vorgenommen. Die Polymerausbeute betrug 5 g.

Beispiel 5

Die Mischpolymerisation wurde wie in Beispiel 4 mit folgenden veränderten Mengen durchgeführt:

24,75 g Trioxan
 25,0 g Cyclohexan
 $0,25 \text{ cm}^3$ Dioxolan
 $0,10 \text{ cm}^3$ Borfluoridätherat

Beispiel 6

Folgender Ansatz wurde wie in Beispiel 4 polymerisiert:

23,75 g Trioxan
 25,0 g Cyclohexan
 $1,25 \text{ cm}^3$ Dioxolan
 $0,10 \text{ cm}^3$ Borfluoridätherat

Die Produkte der vorstehenden Versuche wurden in Bezug auf den Schmelzpunkt und den Gewichtsverlust, der bei Einwirkung einer Temperatur von $225 \pm 5^\circ$ für 120 Minuten eintrat, verglichen. Die Werte sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt. Gleichzeitig sind die Zahlen für ein Polymerisat genannt, das genau wie in Beispiel 1, aber ohne Zugabe von Äthylenoxyd zum Reaktionsgemisch hergestellt wurde.

Beispiel	Schmelzpunkt, $^\circ\text{C}$	Trioxan g	Äthylenoxyd, cm^3	Dioxolan cm^3	Gewichtsverlust, %
-	190-195	25,00	0		84,1
1	189	25,00	0,03		28,9
2	184	24,75	0,25		23,7
3	173	23,75	1,25		32,4
4	195	25,00		0,03	27,8
5	180	24,75		0,25	33,2
6	169	23,75		1,25	38,8

0860/308606

Beispiel 7

40 g Trioxan wurden mit soviel 1,3-Dioxolan gemischt, daß ein Gemisch mit 47 Oxymethylen-Einheiten pro Oxyäthylen-einheit gebildet wurde. Das Gemisch wurde mit 0,36 Gew.-% Borfluoridätherat in ein Reaktionsrohr von 45 cm Länge und 15 mm Innendurchmesser gegeben. Das Reaktionsrohr wurde in ein Bad aus siedendem Wasser gestellt und 0,37 Stunden erhitzt. Das gebildete Polymerisat wurde mechanisch aus dem Reaktionsrohr entfernt und zweimal mit je 250 cm Aceton in einem Mischer gewaschen, wobei nach jeder Wäsche filtriert wurde. Das Polymerisat wurde dann 5-mal mit je 250 cm³ kaltem Wasser in einem Mischer gewaschen. Nach jeder Wäsche wurde filtriert. Es wurde dann vielmal in je 250 cm³ Wasser bis zum Sieden erhitzt und filtriert, abschließend zweimal mit je 250 cm³ Aceton gewaschen, filtriert und an der Luft getrocknet.

Die Ausbeute an gewaschenem Polymerisat betrug 97,3 Gew.-%. Das Polymerisat hatte einen Schmelzpunkt von 150 - 155° und zeigte einen Gewichtsverlust von nur 0,11 % pro Minute, bestimmt mit einer 1 g-Probe bei 222° in einer kleinen Ampulle, die durch eine einzelne Kapillarspitze zur Atmosphäre offen war. Für die Bestimmung wurde die Ampulle mit der Probe evakuiert, mit Stickstoff gefüllt, erneut evakuiert, wieder mit Stickstoff gefüllt und schließlich von einer Waage in ein Bad von Methylsalicylat-Dämpfen gehängt.

Beispiel 8

Der in Beispiel 7 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei soviel Dioxolan im Gemisch verwendet wurde, daß pro Oxyäthylen-gruppe 8,45 Oxymethylengruppen vorlagen. Der Katalysator bestand nur aus 0,089 Gew.-% des Gemisches. Die Reaktionszeit betrug 2,16 Stunden. Das in einer Ausbeute von 42,5 Gew.-% gebildete Polymerisat hatte einen Schmelzpunkt von 158 bis 163°. Der Gewichtsverlust, gemessen auf die in Beispiel 7 beschriebene Weise, betrug nur 0,06 Gew.-% pro Minute.

909803/0980

Wie bereits erwähnt, werden mit geeigneten Verhältnissen von Oxymethylengruppen zu höheren Oxyalkylengruppen feste Polymerisate erhalten, die sich sehr gut als thermoplastische Formmassen eignen. Ein zu hoher Anteil der höheren Oxyalkylengruppen führt zu Produkten, die bei Raumtemperatur halbfest oder sogar flüssig sind. Dies wird durch folgenden Versuch veranschaulicht:

Beispiel 9

Der in Beispiel 7 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch soviel Dioxolan im Gemisch verwendet wurde, daß pro Oxyäthylengruppe 3,5 Oxymethylengruppen vorlagen. Die Katalysatormenge betrug 0,187 Gew.-%, die Reaktionszeit eine Stunde. Ein Polymerisat wurde in einer Ausbeute von 33,4 Gew.-% gebildet, jedoch war es bei Raumtemperatur halbfest.

Bei der Mischpolymerisation von Äthylenoxyd oder Dioxolan mit Trioxan werden bei Verwendung von 0,2 bis 30 Mol-% Äthylenoxyd oder Dioxolan Polymerisate gebildet, die im wesentlichen aus Oxymethylen- und Oxyäthylengruppen im Verhältnis von etwa 250 : 1 bis etwa 1,5 : 1 bestehen.

Beispiel 10

In einen mit Rührer und Rückflußkühler versehenen 3 l-Kolben wurden 800 g Trioxan, 800 g Cyclohexan und 20 g 1,3-Dioxolan (= 2,5 Gew.-%, bezogen auf Trioxan-Einsatz) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde in einem bei konstanter Temperatur gehaltenen Bad auf $60 \pm 0,5^\circ$ erhitzt. Dann wurde $0,021 \text{ cm}^3$ Bortrifluorid-dibutylätherat pro 100 g Gesamteinsatz zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde drei Stunden bei $60 \pm 0,5^\circ$ gehalten. Nach 3 Stunden Reaktionszeit wurden 5 cm^3 Tri-n-butylamin zugegeben, um die Reaktion abubrechen. Das Gemisch wurde gekühlt, aus dem Kolben entnommen, in einem Mischer mit Aceton gewaschen und in einem Ofen bei $65 - 70^\circ$ getrocknet. Die Ausbeute betrug 366 g bzw. 44,7 Gew.-% festes Polymerisat, bezogen auf eingesetztes Trioxan plus 1,3-Dioxolan.

Der vorstehende Versuch wurde mit Gemischen wiederholt, die anstelle von 20 g 1,3-Dioxolan 40 g dieser Verbindung entsprechend 10 Gew.-%, bezogen auf Trioxan-Einsatz, enthielten. In einem weiteren Versuch wurden wiederum 20 g 1,3-Dioxolan, jedoch kein Cyclohexan, verwendet. Die Ausbeuten betrugen 36,3 bzw. 77,6 %, bezogen auf Trioxan-Einsatz.

Der thermische Abbau der Polymerisate wurde bei 222° in einem Ofen mit Luftumwälzung bestimmt. Hierbei befanden sich die Proben in offenen Schalen, die auf einer mit 3 UpM rotierenden Drehscheibe angebracht waren, und in denen die Proben ohne Herausnahme aus dem Ofen gewogen werden konnten.

Folgende Abbaugeschwindigkeiten wurden ermittelt:

1,3-Dioxolan* Gew.-%	Abbau bei 222°C in % pro Minute	Grenzviskosität **
20,0	1,20	0,64
10,0	1,90	1,02
2,50	2,40	1,31-1,32

* bezogen auf Trioxan

** gemessen bei 60° in 0,1 gewichtsprozentiger Lösung in p-Chlorphenol, das 2 % Alpha-Pinen enthielt

Beispiel 11

Trioxan wurde auf die in Beispiel 10 beschriebene Weise einmal mit Neopentylformal und zum anderen mit Pentaerythritdiformal mischpolymerisiert, jedoch betrug das Verhältnis von Trioxan zu Cyclohexan 1,5 : 1. Das Reaktionsgemisch enthielt im ersten Fall 3,9 Gew.-% Neopentylformal und im zweiten Fall 2,19 Gew.-% Pentaerythritdiformal, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Trioxans. Die Ausbeuten betrugen 43,7 % bzw. 40,0 %. Die Abbaugeschwindigkeit betrug im ersten Fall über 15 % pro Minute und im zweiten Fall 3,50 % pro Minute, gemessen an den rohen Polymerisaten.

909803/0980

Patentansprüche

1. Feste Copolymerisate aus Oxymethylen- und Oxyalkyleneinheiten mit einem Gehalt von 0,1 bis 15 % Oxyalkyleneinheiten mit 2 oder mehr, vorzugsweise 2 bis 5, benachbarten Kohlenstoffatomen.
2. Feste Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxymethyleneinheiten von Trioxan abgeleitet sind.
3. Feste Copolymerisate nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyalkyleneinheiten mit 2 und mehr benachbarten C-Atomen von Äthylenoxyd oder 1,3-Dioxolan abgeleitet sind.
4. Feste Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einem Schmelzpunkt nicht unter 150°C besitzen und vorzugsweise einen Gewichtsverlust von weniger als 40 Gew.-% beim Erhitzen auf 225 ± 5°C innerhalb von 120 Minuten aufweisen.
5. Verfahren zur Verbesserung der Wärmestabilität von unter Normalbedingungen festen Polyoxymethylenverbindungen auf der Basis von Trioxan durch Mischpolymerisation von Trioxan und cyclischen Äthern, die wiederkehrende Oxyalkyleneinheiten mit 2 oder mehr benachbarten C-Atomen in die Kette aus wiederkehrenden Oxymethyleneinheiten einführen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungen aus Trioxan und 0,1 bis 15 Mol-% des cyclischen Äthers mit wenigstens 2 benachbarten Kohlenstoffatomen im Molekül mischpolymerisiert werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischpolymerisation in Gegenwart von Borfluorid-Koordinationskomplexen mit Sauerstoff- oder schwefelhaltigen organischen Verbindungen wie Borfluorid-Diäthylätherat oder Borfluorid-

909803/0980

Dibutylätherat durchführt und dabei mindestens 0,001 bis 1 Gew.-% Bortrifluorid - bezogen auf das Trioxan - verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus Trioxan und Äthylenoxyd oder 1,3-Dioxolan mischpolymerisiert.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.